

DERWENT-ACC-NO: 2001-337972

DERWENT-WEEK: 200136

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Titanium nitride film formation for electronic component  
involves using titanium tetrachloride supply apparatus in  
vaporization chamber having liquid level sensor

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI DENKA KOGYO KK[ASAE]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0220400 (August 3, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001041802 A	February 16, 2001	N/A	006	G01F 023/28

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001041802A	N/A	1999JP-0220400	August 3, 1999

INT-CL (IPC): C23C016/448, G01F023/28, H01L021/285

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001041802A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Mixed gas containing titanium tetra chloride (TiCl<sub>4</sub>) is passed into a vaporization chamber (4) of a reactor (5). The silicon wafer (8) present in the reactor is heated to preset temperature and plasma is generated to form titanium nitride film (TiN) on the base material. Titanium tetrachloride is supplied via a device with an optical liquid level sensor for measuring quantity of TiCl<sub>4</sub>.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of electronic component.

USE - Electronic components.

ADVANTAGE - The purity of TiN film is improved as TiCl<sub>4</sub> raw material used contains minimum impurities and supply of TiCl<sub>4</sub> is controlled closely by sensor attached supply apparatus. The barrier film obtained from the TiN is reliable and effective.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the structural drawing of chemical vapor deposition apparatus.

Vaporization chamber 4

Reactor 5

Silicon wafer 8

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: TITANIUM NITRIDE FILM FORMATION ELECTRONIC COMPONENT  
TITANIUM  
SUPPLY APPARATUS CHAMBER LIQUID LEVEL SENSE

DERWENT-CLASS: L02 L03 M13 S02 U11

CPI-CODES: L04-C01B; L04-C12B; L04-C18; M13-E02;

EPI-CODES: S02-C06D1; U11-C01B; U11-C05B5; U11-C05C3;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-104774

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-244129

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-41802  
(P2001-41802A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 1 F 23/28		G 0 1 F 23/28	K 2 F 0 1 4
C 2 3 C 16/448		C 2 3 C 16/448	4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C 4 M 1 0 4
	3 0 1		3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-220400

(22) 出願日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 小野沢 和久

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 中川 敏

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

Fターム(参考) 2F014 AB02 FA02

4K030 AA03 AA13 BA18 BA38 CA04

EA01 KA39 KA46 LA15

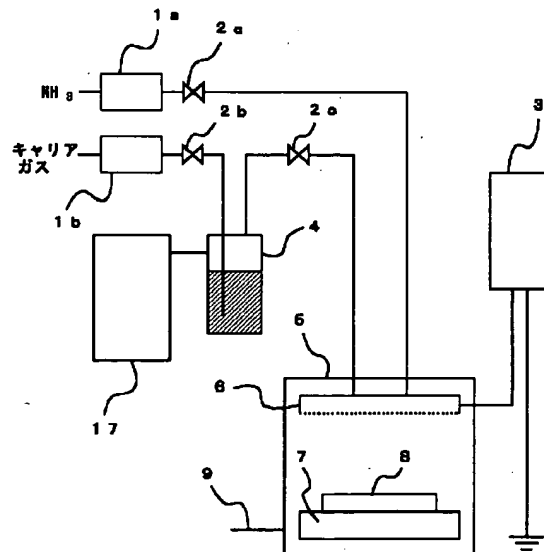
4M104 BB30 DD44 DD45 HH04 HH20

(54) 【発明の名称】 T i N膜の形成方法及び電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高純度で不純物の少ない四塩化チタンを供給することにより信頼性の高いバリア膜等を得ることのできるT i N膜の形成方法及びこれを用いた電子部品の製造方法を提供したことにある。

【解決手段】 本発明のT i N膜の形成方法は、四塩化チタン供給装置から四塩化チタンを気化室に充填する工程；キャリアガスを気化室に導入し、気化室からキャリアガス・四塩化チタン混合ガスを反応器に導入する工程；窒素化合物ガスを反応器に導入する工程；反応器内のT i N膜被形成基体を所望温度に加熱してT i N膜被形成基体上にT i N膜を形成する工程；反応器から排気ガスを排出する工程を有するT i N膜の形成方法において、四塩化チタン供給装置が、四塩化チタンの液量監視手段として少なくとも1つの光学的液面センサを備えていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化チタン供給装置から四塩化チタンを気化室に充填する工程；キャリアガスを気化室に導入し、気化室からキャリアガス・四塩化チタン混合ガスを反応器に導入する工程；窒素化合物ガスを反応器に導入する工程；反応器内のTiN膜被形成基体を所望温度に加熱し、かつ、反応室内にプラズマを発生させてTiN膜被形成基体上にTiN膜を形成する工程；反応器から排気ガスを排出する工程を有するTiN膜の形成方法において、四塩化チタン供給装置が、四塩化チタンの液量監視手段として少なくとも1つの光学的液面センサを備えてなることを特徴とするTiN膜の形成方法。

【請求項2】 四塩化チタン供給装置は、内部表面が電解研磨されたステンレス鋼製の容器本体部及び該容器本体部に接合可能な形状の蓋部から構成され、該容器本体部及び／または蓋部が、該容器本体部へ四塩化チタンを注入するための四塩化チタン注入口、該容器本体部から四塩化チタンを取り出すための四塩化チタン供給口、及び少なくとも1つの光学的液面センサを備えてなる構成のものである、請求項1記載のTiN膜の形成方法。

【請求項3】 光学的液面センサが、投光用光ファイバー及び受光用光ファイバーを併設し、両光ファイバーの先端部前方に投光用光ファイバーから出射された光を受光用光ファイバーへ入射させるための複数の内反射面を有するプリズム部を設置した光検出プローブを用いたものである、請求項2記載のTiN膜の形成方法。

【請求項4】 光検出プローブにおける投光用光ファイバー及び受光用光ファイバーの先端部が、前方に向かって互いに拡開している、請求項3記載のTiN膜の形成方法。

【請求項5】 内部電解研磨ステンレス容器が、内部洗浄可能な程度に広口の蓋部を備えてなる、請求項2～4の何れか1項に記載のTiN膜の形成方法。

【請求項6】 TiN膜を構成要素とする電子部品の製造における、TiN膜の形成にあたり、請求項1～5の何れか1項に記載のTiN膜の形成方法を採用することを特徴とする電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学気相成長(CVD)法によるTiN膜の形成方法及びこれを用いた電子部品の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品における半導体デバイス等においては、配線工程における熱処理により接続孔底部において配線材料であるアルミニウム等の金属と基板のシリコンが反応し、接合が破壊される問題が生じる。この問題を避けるため、アルミニウム等の金属と基板のシリコンとの間に、TiN(窒化チタン)膜をバリア層として形成することが行われている。

【0003】従来、このようなTiNのバリア層はスパッタ法にて形成されていたが、半導体デバイスの高集積化に伴いアスペクト比が大きくなった結果、スパッタ法では段差被覆性に問題が生じることとなった。

【0004】そのため、近年は段差被覆性に優れるCVD法によりTiN膜が形成されており、チタン源として四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)、窒素源としてアンモニアを原料としてCVD法が行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、半導体デバイスはさらに微細化とともに多層配線化が進んでいる状況にあり、バリア層においてもより信頼性の高い膜が求められており、このためには、より高純度で不純物の少ない四塩化チタンの供給が求められている。

【0006】従って本発明の目的は、上記の問題点を解決するべく、高純度で不純物の少ない四塩化チタンを供給することにより信頼性の高いバリア膜等を得ることのできるTiN膜の形成方法及びこれを用いた電子部品の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、四塩化チタン供給装置から四塩化チタンを気化室に充填する工程；キャリアガスを気化室に導入し、気化室からキャリアガス・四塩化チタン混合ガスを反応器に導入する工程；窒素化合物ガスを反応器に導入する工程；反応器内のTiN膜被形成基体を所望温度に加熱し、かつ、反応室内にプラズマを発生させてTiN膜被形成基体上にTiN膜を形成する工程；反応器から排気ガスを排出する工程を有するTiN膜の形成方法において、四塩化チタン供給装置が、四塩化チタンの液量監視手段として少なくとも1つの光学的液面センサを備えてなることを特徴とするTiN膜の形成方法にかかる。

【0008】更に、本発明はTiN膜を構成要素とする電子部品の製造における、TiN膜の形成にあたり、上記TiN膜の形成方法を採用することを特徴とする電子部品の製造方法にかかる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のTiN膜の形成方法は、慣用のCVD装置を使用するものであるが、CVD装置へ四塩化チタンを供給するための四塩化チタン供給装置として、四塩化チタンの液量監視手段として少なくとも1つの光学的液面センサを備えてなるものを使用するところに特徴がある。更に詳細には、該四塩化チタン供給装置は、内部表面が電解研磨されたステンレス鋼製の容器本体部及び該容器本体部に接合可能な形状の蓋部から構成され、該容器本体部及び／又は蓋部が、該容器本体部へ四塩化チタンを注入するための四塩化チタン注入口、該容器本体部から四塩化チタンを取り出すための四塩化チタン供給口、及び少なくとも1つの光学的液面センサを備えてなる構成のものである。

【0010】まず、四塩化チタン供給装置について詳述する。本発明に使用する四塩化チタン供給装置の特徴は、内部表面が電解研磨されたステンレス鋼製の容器本体部及び該容器本体部に接合可能な形状の蓋部から構成される四塩化チタン供給装置の容器本体部内の四塩化チタンの残量を検出するために、光学的液面センサを使用しているところにある。

【0011】四塩化チタン供給装置に使用可能な光学的液面センサは、投光用光ファイバー及び受光用光ファイバーを併設し、両光ファイバーの先端部前方に投光用光ファイバーから出射された光を受光用光ファイバーへ入射させるための複数の内反射面を有するプリズム部を設置した光検出プローブを用いたものである。

【0012】この光学的液面センサの光検出プローブを図3に記載する。図3において、平行に設置されている投光用光ファイバー(20)及び受光用光ファイバー(21)の先端部には、内反射面を有する直角プリズム(22)が設置されている。また、投光用光ファイバー(20)及び受光用光ファイバー(21)を保護するための保護チューブ(23)は、直角プリズム(22)と一体成形されており、フッ素樹脂等からなることができる。

【0013】このような光検出プローブを備えてなる光学的液面センサは、下記のように動作する。まず、光検出プローブの直角プリズム(22)が四塩化チタン中に浸漬していない場合またはある一定レベルまでしか浸漬していない場合には、投光用光ファイバー(20)から出射光は直角プリズム(22)の内反射面で反射して受光用光ファイバー(21)に入射し、直角プリズム(22)を介して外部へ光が散乱しないような構成となっており、出射光と入射光の強さを測定した時に射出光と入射光の強さの差は小さい。

【0014】これに対して、直角プリズム(22)がある一定のレベル以上に四塩化チタン中に浸漬している場合には、投光用光ファイバー(20)からの出射光のほとんどが直角プリズム(22)の内反射面を透過し、従って、直角プリズム(22)の内反射面で反射して受光用光ファイバー(21)に入射する入射光はほとんどなくなる。この場合、出射光は、直角プリズム(22)を介して四塩化チタン中を進行し、散乱する。従って、直角プリズム(22)を介して入射する入射光は非常に弱く、出射光と入射光の強さを検出した時に射出光と入射光の強さの差が大きくなり、四塩化チタンの液面が直角プリズム(22)のある一定のレベル以上にあることを検出することができる構成となっている。

【0015】ところで、上記図3に示すような構成を有する光検出プローブを有する光学的液面センサを容器本体部の底部付近に設置した場合には、直角プリズム(22)を透過して四塩化チタン中を進行する出射光が容器本体部の底部に反射して直角プリズム(22)を介して

入射光となる場合がある。このような場合には、出射光と入射光の強さの差が小さくなり、四塩化チタンの液面レベルを検知し難くなることがある。このような場合には、光検出プローブとして図4に示すような構成のものを使用することにより、出射光と入射光の差を大きくすることができる。即ち、図4に示すように、投光用光ファイバー(20)及び受光用光ファイバー(21)の先端部が、前方に向かって互いに拡開している構成とすることにより、投光用光ファイバー(20)の光出射軸及び受光用光ファイバー(21)の光入射軸に一定の角度を設ける構成とする。このような構成を有する光検出プローブは容器本体部の底部近くに設置した場合、円錐プリズム(24)を透過する出射光がたとえ底部表面に反射しても、円錐プリズム(24)からの入射光として入射することを防止することができ、従って、入射光の強さをより弱くすることができ、よって、出射光と入射光の強さを検出した時に射出光と入射光の強さの差をより大きくすることができる。即ち、四塩化チタンの液面が円錐プリズム(24)のある一定のレベル以上にあることをより明確に判定することができる。

【0016】図3及び図4に示すような光検出プローブを備えてなる光学的液面センサは、先端部のプリズム部と共に一体成形された保護チューブ(例えばフッ素樹脂製)内に投光用光ファイバー(20)及び受光用光ファイバー(21)が収容された構成となっており、このような構成の光学的液面センサは構成部材間での機械的接触がなく、よって、新たなパーティクルを発生することはない。従って、四塩化チタン供給装置の容器本体部の少なくとも1箇所に、上述のような構成を有する光学的液面センサを設置して四塩化チタンの残量を監視することにより、四塩化チタンを汚染することなく、供給することができる。

【0017】また、光学的液面センサの光検出プローブ部を容器本体部の底部付近の所定の位置に精度良く設置するために、保護チューブ(23)中に投光用光ファイバー(20)及び受光用光ファイバー(21)と共に支持棒(例えば金属棒)を挿入して光学的液面センサの形状を保持できるような構成とすることもできる。

【0018】また、2個以上の光学的液面センサをそれらの光検出プローブが段差を有するように設置して、四塩化チタン残量が下段の光検出プローブの四塩化チタン液面検出位置となる前に、その上方に設けられたもう一方の光検出プローブの四塩化チタン液面検出位置で予告警報等を発する構成とすることもできる。

【0019】上記のような構成を有する四塩化チタン供給装置を用いることにより、本発明のTiN膜の形成方法においては、不純物の極めて少ない高純度の四塩化チタン原料を使用することができる。また、四塩化チタン供給装置の四塩化チタン残量を精度良く管理することができるため、四塩化チタン供給装置の四塩化チタンを効

率的に使用できると共に、四塩化チタン供給装置の四塩化チタン残量が少なくなった時に、次の四塩化チタン供給装置への取り替え作業等を極めて円滑に行うことができる。

【0020】本発明のTiN膜の形成方法において、四塩化チタンは、上記四塩化チタン供給装置から四塩化チタン気化室に充填される。四塩化チタン気化室に充填された四塩化チタンは一定の蒸気圧を確保するために一定温度に保温される。ここで、四塩化チタンは、好ましくは40℃～70℃、より好ましくは50℃～60℃とするのが良い。ここで、四塩化チタン気化室にキャリアガス（例えばN<sub>2</sub>、Arなどの不活性ガス）を導入することによりキャリアガス・四塩化チタン混合ガスを発生させ、更に、これを反応器に導入するものである。四塩化チタンの温度を調整することによりキャリアガス・四塩化チタン混合ガス中の四塩化チタン濃度を制御することができる。

【0021】本発明のTiN膜の形成方法においては、上記四塩化チタン含有ガスの反応器への導入と平行して窒素化合物ガスを反応器に導入する。窒素化合物ガスとしてはアンモニア（NH<sub>3</sub>）等を使用することができる。

【0022】反応室内に上記ガスを導入した状態で、TiN膜被形成基体を所望温度に加熱することにより、基体上にTiN膜が形成（堆積）される。このときの基体温度は、好ましくは350℃～700℃、より好ましくは400℃～600℃であることが良い。尚、膜成長時間（TiN堆積時間）の増減により、任意に膜厚を制御することができる。

【0023】

【実施例】次に実施例を示し、本発明のTiN膜の形成方法を具体的に説明する。

〔実施例1〕図1は、本発明のTiN膜の形成方法に用いるCVD装置の模式的構造図である。図1において、TiN膜を形成するための反応器（チャンバ）（5）は、ディスパージョンヘッド（6）、ヒータ（7）、TiN膜被形成基体としてのSiウェハ基板（8）から構成されている。

【0024】また、反応器（5）中で反応に供される窒素化合物ガスは流量計（1a）、バルブ（2a）を介して供給できる構成となっている。また、反応器内（5）内の雰囲気気を排気するための排気口（9）が設置されている。また、キャリアガスは、流量計（1b）、バルブ（2b）を介して四塩化チタン気化室（4）に供給できる構成となっている。また、ディスパージョンヘッド（6）にはマッチングユニット（3）により電圧がかけられ、反応器（5）中にプラズマを発生できるよう構成されている。尚、四塩化チタン気化室（4）には四塩化チタン供給装置（17）からの四塩化チタンが供給される構成となっている。

【0025】次に、図1に示される四塩化チタン供給装置（17）を図2により詳述する。図2に示される四塩化チタン供給装置（17）は、内部表面が電解研磨されたステンレス鋼製の四塩化チタン供給装置容器本体（10）及び該四塩化チタン供給装置容器本体（10）に接合可能な形状の蓋部（19）から構成されている。ここで、四塩化チタン供給装置容器本体（10）と蓋部（19）は例えばフランジ部をボルト及びナット（18）のような接合手段により気密状態に接合されている。

【0026】また、蓋部（19）には、四塩化チタン供給装置容器本体（10）へ四塩化チタンを注入するための四塩化チタン注入口（12）、四塩化チタン供給装置容器本体（10）から四塩化チタンを取り出すための四塩化チタン供給口（11）、及び光学的液面センサ（13）が備えられている。なお、四塩化チタン注入口（12）には、四塩化チタンの注入を制御するためのバルブ（2e）が、四塩化チタン供給口（11）には、四塩化チタンの供給を制御するためのバルブ（2d）がそれぞれ設置されている。また、光学的液面センサ（13）の先端部の光検出プローブ（14）は、四塩化チタン供給装置容器本体（10）の底部周辺の所定の位置に設置されている。また、光学的液面センサ（13）には、投受光器（15）及び検出回路（16）が接続されており、検出回路（16）から出力された信号により四塩化チタンの残量の検出及び残量が所定量以下となった時に四塩化チタンの供給停止や、CVD装置の運転を停止するような様々な制御を行うことができる構成となっている。

【0027】まず、原料の高純度四塩化チタンをバルブ（2e）の操作により四塩化チタン注入口（12）を介して四塩化チタン供給装置容器本体（10）に充填した。次に、四塩化チタン供給装置容器本体（10）から四塩化チタン気化室（4）へバルブ（2d）の操作により四塩化チタン供給口（11）を介して四塩化チタンを充填した。このとき、四塩化チタン供給装置容器本体（10）内に設置された光検出プローブ（14）を有する光学的液面センサ（13）を用いて四塩化チタン供給量の終点を監視した。

【0028】四塩化チタン気化室（4）に充填した四塩化チタンを55℃に保温して蒸気圧を一定にし、また、反応器（5）内のSiウェハ基板（8）をヒータ（7）で500℃に加熱した。

【0029】次にキャリアガスとしてArを四塩化チタン気化室（4）へ50ミリリットル／分で吹き込み、反応器（5）内に四塩化チタンを含むガスを導入した。更に、窒素化合物ガスとしてアンモニアを反応器（5）内に5ミリリットル／分で吹き込み、反応器（5）からの排ガスを1トールの減圧で排気口（9）から除去し、マッチングユニット（3）から13.56MHzの高周波電圧をかけて反応器（5）内にプラズマを発生させ、100分間の反応で、Siウェハ（8）上に、厚さ約30nm

mのTiN膜を形成した。

【0030】同様の操作を行ったときの四塩化チタン供給装置(17)から四塩化チタン気化室(4)に充填された高純度四塩化チタン中の不純物量を、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数を測定することにより測定した。結果は15.0(個/ミリリットル)であった。また、得られたTiN膜は不純物が少なく均質で、微細配線の半導体装置のバリア層として優れたものであり、これにより製造されたLSIは良好なものであった。

【0031】〔比較例1〕実施例1と同様にして、但し、四塩化チタン供給装置として光学的液面センサの代わりに従来使用されているフロート式液面センサを有する四塩化チタン供給装置を使用して厚さ約30nmのTiN膜の形成を行なった。

【0032】同様の操作を行なったときの四塩化チタン供給装置から四塩化チタン気化室に充填された高純度四塩化チタン中の不純物量を、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数を測定することにより測定した。結果は976(個/ミリリットル)であった。また、得られたTiN膜は不純物のため微細配線の半導体装置のバリア層には適さないものであり、これにより製造されたLSIは不良品であった。

【0033】

【発明の効果】本発明の効果は、高純度で不純物の少ない四塩化チタンを供給することにより信頼性の高いバリア膜等を得ることのできるTiN膜の形成方法及びこれを用いた電子部品の製造方法を提供したことにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いるCVD装置の模式的構造図である。

【図2】実施例において使用した四塩化チタン供給装置

の概略図である。

【図3】本発明のTiN膜の形成方法に使用する四塩化チタン供給装置の光学的液面センサの光検出プローブの構成を示す図である。

【図4】光学的液面センサの光検出プローブの他の構成を示す図である。

【符号の説明】

1a~1b:流量計

2a~2e:バルブ

3:マッチングユニット

4:四塩化チタン気化室

5:反応器(チャンバ)

6:ディスパージョンヘッド

7:ヒータ

8:TiN膜被形成基体(シリコンウエハ)

9:排気口

10:四塩化チタン供給装置容器本体

11:四塩化チタン供給口

12:四塩化チタン注入口

13:光学的液面センサ

14:光検出プローブ

15:投受光器

16:検出回路

17:四塩化チタン供給装置

18:ボルト及びナット

19:蓋部

20:投光用光ファイバー

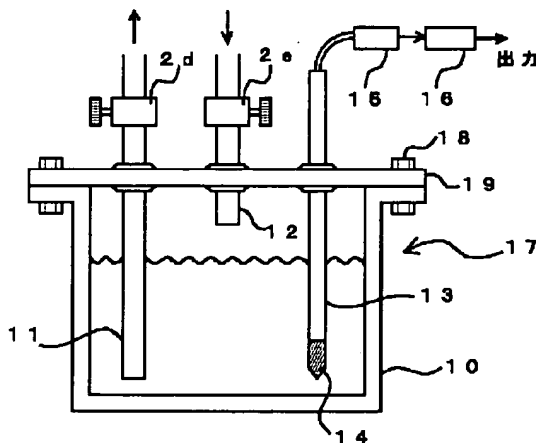
21:受光用光ファイバー

22:直角プリズム

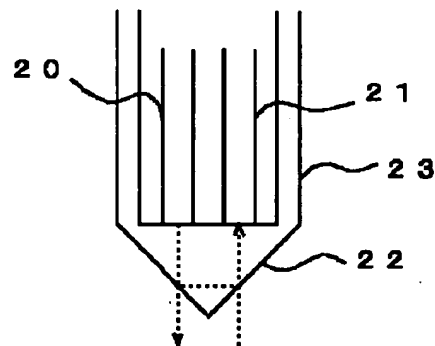
23:保護チューブ

24:円錐プリズム

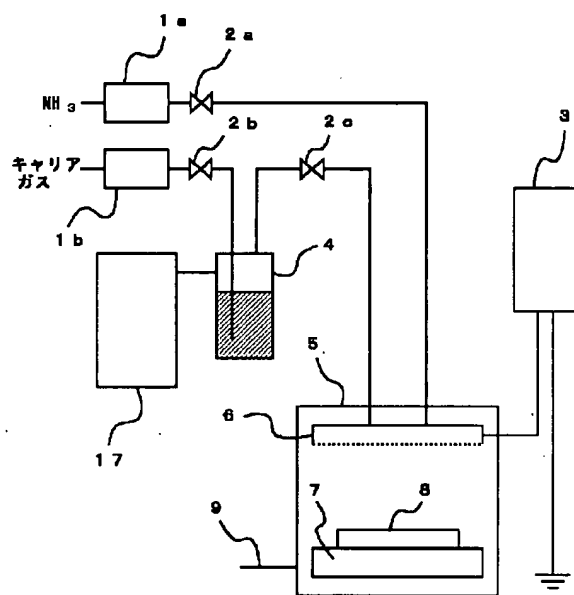
【図2】



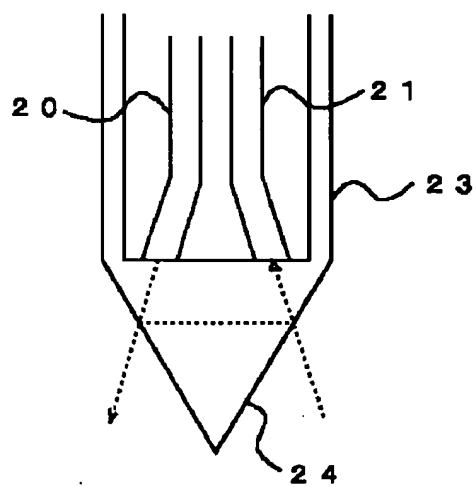
【図3】



【図1】



【図4】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**